



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 32 615 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 07 C 215/16
A 61 K 7/13
// D 06 P 3/08, 1/32

②① Aktenzeichen: P 41 32 615.6
②② Anmeldetag: 1. 10. 91
②③ Offenlegungstag: 15. 4. 93

DE 41 32 615 A 1

⑦① Anmelder:
Hans Schwarzkopf GmbH, 2000 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:
Akram, Mustafa, Dr., 2000 Hamburg, DE; Seidel,
Winfried, Dr., 2085 Quickborn, DE; Schlenther,
Wolfgang, 2000 Hamburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Neue substituierte 2,6-Diaminotoluole, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Färbemittel für keratinische Fasern, die diese enthalten

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind neue substituierte 2,6-Diaminotoluole der allgemeinen Formel I, worin R und R¹ die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Färbemittel für Keratinfasern, die diese enthalten gemäß den Ansprüchen 1 bis 9. Die mit dem Färbemittel erzeugten Färbungen sind stabil, leuchtend und farbintensiv. Sie weisen verbesserte Eigenschaften gegenüber Angriffen von Schweiß, saurem Regen, Waschmitteln, Sonnenlicht, UV-Strahlung, Meerwasser und dergleichen auf.

DE 41 32 615 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind neue substituierte 2,6-Diaminotoluole der allgemeinen Formel I, worin R und R¹ die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Färbemittel für keratinische Fasern, die diese enthalten gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

Eine besondere Bedeutung für die Färbung von Haaren besitzen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung von Entwicklungskomponenten (wie z. B. p-Phenylendiaminen, p-Aminophenolen oder p-Diaminopyridinen) mit Kupplungskomponenten (wie z. B. Phenolen, Resorcinen, m-Aminophenolen, m-Phenylendiaminen, Naphtholen oder Pyrazolonen) entstehen. Unter den anwendungstechnischen Randbedingungen (tiefe Färbetemperatur und kurze Färbedauer) ergeben sie intensive Farben mit sehr guten Echtheiten. In der Pelzfärbung spielen die Oxidationsfarben ebenfalls eine bedeutende Rolle. Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie die folgenden anwendungstechnischen Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit dem jeweiligen Kupplungs- bzw. Entwicklungskomponenten die gewünschte Farbe, die ein gutes Aufzieh- und Ausgleichsvermögen auf Haar bzw. Pelz besitzen soll, in ausreichender Intensität ergeben. Die gebildeten Farbstoffe müssen allgemein stabil und speziell waschecht, lichtecht, schweißecht und thermostabil sein. Insbesondere dürfen sie unter den Tragebedingungen nicht zu Farbverschiebungen der ursprünglichen Nuance neigen. Darüber hinaus sollen sie toxikologisch und dermatologisch unbedenklich sein.

Diese Anforderungen sind nicht immer im Einklang zu bringen. Dies wird besonders deutlich auf dem Gebiet der sogenannten Blaukuppler. Mit dem 2,6-Diaminotoluol liegt hier als Stand der Technik eine Verbindung vor, die einerseits anwendungstechnisch nicht völlig befriedigt, da die Farbstabilität der gefärbten Haare, z. B. bei der Einwirkung von Schweiß, saurem Regen, Waschmitteln, Sonnenlicht, UV-Strahlung und dergleichen, nicht zufriedenstellend ist und auch toxikologisch umstritten ist.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die bisherigen Nachteile der Haarfärbemittel auf oxidativer Grundlage zu verbessern, insbesondere sollen die auf den Keratinfasern erzeugten Färbungen stabil, leuchtend und farbbeständig sein, somit deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber Angriffen von Schweiß, saurem Regen, Waschmitteln, Sonnenlicht, UV-Strahlung und dergleichen aufweisen. Die Lösung dieser Aufgabe ist in den Patentansprüchen 1 bis 9 angegeben. Die besten Ergebnisse werden bei Verwendung der im Anspruch 2 genannten Verbindung erzielt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, die sich als Kupplerkomponente für die oxidative Färbung in besonderer Weise eignen, erfüllen in hohem Maße diese oben genannten Anforderungen. Mit einer Vielzahl der bekannten Entwicklersubstanzen bilden sie intensive Braun-, Blond-, Violett- und Blau-Nuancen von hoher Wärmebeständigkeit und Lichteinheit. Die Verträglichkeit dieser Verbindungen der allgemeinen Formel I mit weiteren Kupplern bzw. Direktziehern ist sehr gut und dadurch sind auch gezielte Modifikationen der Nuancen bekannter Entwickler-Kuppler-Systeme möglich. Sie lassen sich gemäß der Erfindung aus den im Handel erhältlichen Vorprodukten wirtschaftlich, in hoher Reinheit und Ausbeute herstellen.

Die neuen Kupplerverbindungen der allgemeinen Formel I, worin R und R¹ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, stellen daher eine wertvolle Bereicherung der Palette der Oxidationshaarfärbstoffvorprodukte dar.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I ist im Anspruch 4 angegeben. Nachfolgend werden Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

Bei der Durchführung des unter Anspruch 4. a. genannten Verfahrens wird 2,6-Diaminotoluol in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z. B. Dioxan, C₁- bis C₄-Alkohol, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Toluol, Chlorbenzol, Methyläthylketon, Ethylenglykoldimethylether oder Diethylenglykoldimethylether, vorgelegt und auf eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und Rückflußtemperatur, vorzugsweise zwischen 70° C und Rückflußtemperatur, erhitzt. Anschließend werden die doppelte molare Menge eines Chlorameisensäurealkylesters der allgemeinen Formel $\text{Cl}-\text{COO}-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2-\text{Y}$, worin $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{Cl}$; $\text{X}=\text{CH}_3, \text{Y}=\text{Cl}$; oder $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{CH}_2\text{Cl}$ bedeuten, zudosiert. Gegebenenfalls können die Lösungsmittel mit Wasser kombiniert werden. Dabei kann ein säurebindendes Mittel entweder mit vorgelegt oder parallel zum bereits genannten Chlorameisensäurechloralkylester zugefügt werden. Als säurebindende Mittel kommen Basen, wie Alkalihydroxide, -hydrogencarbonate, -carbonate, Erdalkalioxide, -hydroxide, -hydrogencarbonate und -carbonate sowie tertiäre organische Amine, in Betracht. Nach etwa 2–8 Stunden ist die Umsetzung vollständig. Zur Aufarbeitung kann entweder Wasser zugesetzt und der Ansatz kaltgerührt werden oder die anorganischen Salze abfiltriert und das Lösungsmittel teilweise oder vollständig abdestilliert werden.

Zur Bildung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R und R¹ einen Rest der allgemeinen Formel Ia darstellt, werden die Carbamate der allgemeinen Formel II mit starken Basen (Alkali- oder Erdalkalihydroxide), vorzugsweise mit 10–50%iger Natron- oder Kalilauge behandelt. Das Carbamat der Formel II wird im Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. einem (C₁–C₄)-Alkohol, einem wasservermischbaren Ether oder Mischungen davon, vorgelegt, und bei Raumtemperatur wird dann ungefähr 6 Mol Lauge pro Mol Carbamat zudosiert. Es ist auch möglich, die Lauge, die mit den genannten Lösungsmitteln verdünnt sein kann, vorzulegen und dazu das Carbamat in reiner Form oder gelöst in einem der genannten organischen Lösungsmittel zuzudosieren. Es wird dann zur vollständigen Umsetzung nachgerührt, wobei ggf. bis zum Rückfluß erhitzt werden kann. Die Reaktionsdauer beträgt etwa 2 bis 10 Stunden. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung, die einen pH-Wert von ca. 12–14 aufweist, mit einer organischen oder anorganischen Säure auf einen pH-Wert von etwa 7 bis 10 abgestumpft. Anschließend wird Wasser zugesetzt, gegebenenfalls Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt isoliert.

Bei der Durchführung des unter Anspruch 4. b. genannten Verfahrens wird als Ausgangsprodukt das 2-Nitro-6-aminotoluol verwendet. Man setzt das 2-Nitro-6-aminotoluol mit einem Mol Chlorameisensäurechloralkylester der allgemeinen Formel $\text{Cl}-\text{COO}-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2-\text{Y}$, worin $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{Cl}$; $\text{X}=\text{CH}_3, \text{Y}=\text{Cl}$; oder

X = H, Y = CH₂Cl bedeuten, in einem wie unter 4. a. genannten Lösungsmittel unter den dort genannten Bedingungen um. Die so erhaltenen Carbamate der allgemeinen Formel III werden mit starken Basen (Alkali- oder Erdalkalihydroxide), vorzugsweise mit 10–50%iger Natron- oder Kalilauge, behandelt. Das Carbat der Formel II wird im Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. einem (C₁–C₄)-Alkohol, einem wasservermischbaren Ether oder Mischungen davon, vorgelegt, und bei Raumtemperatur wird dann ungefähr 3 Mol Lauge pro Mol Carbat zugefügt. Es ist auch möglich, die Lauge, die mit den genannten Lösungsmitteln verdünnt sein kann, vorzulegen und dazu das Carbat in reiner Form oder gelöst in einem der genannten organischen Lösungsmittel zuzudosieren. Es wird dann zur vollständigen Umsetzung nachgerührt, wobei ggf. bis zum Rückfluß erhitzt werden kann. Die Reaktionsdauer beträgt etwa 2 bis 8 Stunden. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung, die einen pH-Wert von ca. 12–14 aufweist, mit einer organischen oder anorganischen Säure auf einen pH-Wert von etwa 7 bis 10 abgestumpft. Anschließend wird Wasser zugesetzt, gegebenenfalls Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt isoliert.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R einen Rest der allgemeinen Formel Ia und R¹ = H bedeutet oder R¹ einen Rest der allgemeinen Formel Ia und R = H darstellt, kann durch die Reduktion der Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit unedlen Metallen oder durch katalytische Reduktion erfolgen.

Bei der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff werden übliche Katalysatoren, wie z. B. Raney-Nickel, Palladium auf Aktivkohle, oder Platin auf Aktivkohle eingesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen Raumtemperatur und 120°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C, der Druck liegt zwischen Normaldruck und 100 bar, vorzugsweise zwischen 20 und 80 bar. Als Lösungsmittel finden übliche Lösungsmittel, wie Wasser, Toluol, Eisessig, niedere Alkohole und Ether, Verwendung. Nach erfolgter Reduktion und Abtrennung des Katalysators kann das Produkt der allgemeinen Formel I durch Abziehen des Lösungsmittels unter einem Schutzgas in freier Form isoliert werden, vorzugsweise aber wird es – ebenfalls unter einem Schutzgas – durch Zugabe einer ungefähr äquivalenten Menge einer Säure in ein Salz überführt, das entweder direkt ausfällt oder nach Abzug des Lösungsmittels erhalten wird. Als anorganische Säuren sind z. B. Salzsäure, Phosphorsäure und als organische Säuren sind zum Beispiel Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure zur Salzbildung geeignet.

Das Herstellungsverfahren wird durch die folgenden Beispiele verdeutlicht:

Beispiel 1

Herstellung von 2,6-Bis(β-hydroxyethylamino)toluol

1. Stufe: Herstellung von 2,6-Bis-(β-chlorethoxycarbonylamino)-toluol

122 g Diaminotoluol und 105 g Calciumcarbonat werden in 500 ml Monoethylenglykoldimethylether vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf 78°C erhitzt. Man dosiert hierzu innerhalb von 30 Minuten 300 g Chlorameisensäure-β-chlorethylester zu und rührt den Ansatz 3 Stunden bei 80°C nach. Anschließend werden 500 g Eis und 500 g Wasser zu dem Ansatz zugefügt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, zweimal mit je 100 ml Wasser nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Ausbeute: 301,5 g (90% der theoretischen Ausbeute), Schmelzpunkt: 148–149°C.

2. Stufe: Herstellung von 2,6-Bis(β-hydroxyethylamino)toluol

33,5 g des vorstehend unter 1. Stufe erhaltenen 2,6-Bis-(β-chlorethoxycarbonylamino)-toluols werden in 200 ml Wasser und 30 ml Methanol vorgelegt. Man erhitzt die Reaktionsmischung auf 75°C und tropft innerhalb von einer Stunde 70 g 50%ige Kalilauge zu. Nach 2 1/2 stündigem Nachrühren bei 60°C wird der pH-Wert des Ansatzes mit Eisessig auf 8,0 eingestellt und die Reaktionsmischung langsam abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuumschrank getrocknet. Ausbeute: 18 g (86% des theoretischen Wertes), Schmelzpunkt: 118–120°C.

Beispiel 2

1. Stufe: Herstellung von 2,6-Bis(γ-chlorpropyloxycarbonylmino)-toluol

61 g 2,6-Diaminotoluol und 52,5 g Calciumcarbonat werden in 250 ml Monoethylenglykoldimethylether mit 160 g Chlorameisensäure-γ-chlorpropylester unter den im Beispiel 1, Stufe 1 genannten Bedingungen umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 172 g (95% des theoretischen Wertes) 2,6-Bis(γ-chlorpropyloxycarbonylamino)-toluol.

2. Stufe: Herstellung von 2,6-Bis(γ-hydroxypropylamino)-toluol

36,3 g des oben unter Beispiel 2, Stufe 1 hergestellten 2,6-Bis-(γ-chlorpropyloxycarbonylamino)-toluols werden in 190 ml Wasser und 40 ml Ethanol mit 70 g 50%iger wäss. Kalilauge unter den im Beispiel 1, Stufe 2 genannten Bedingungen umgesetzt und aufgearbeitet.

Man erhält 19 g (80% der theoretischen Ausbeute)
2,6-Bis(γ -hydroxypropylamino)-toluol.

Beispiel 3

5

Herstellung von 2-(β -Hydroxyethylamino)-6-aminotoluol1. Stufe: Herstellung von β -Chlorethyl-N-(2-methyl-3-nitrophenyl)-carbammat

- 10 91 g 2-Nitro-6-aminotoluol und 31 g Calciumcarbonat werden in 750 ml Dioxan vorgelegt und auf 70°C erhitzt. Zu dieser Mischung läßt man innerhalb von zwei Stunden 87 g Chlorameisensäure- β -chlorethylester so zutropfen, daß die Reaktionsmischung unter Kohlendioxid-Entwicklung zu leichtem Rückfluß kommt. Man rührt noch zwei Stunden unter Rückfluß nach, kühlt dann auf 35°C ab und fügt Wasser und Eis zu. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
- 15 Ausbeute: 152 g (98% der theoretischen Ausbeute),
Schmelzpunkt: 101–103°C.

2. Stufe: Herstellung von 2-(β -Hydroxyethylamino)-6-nitrotoluol

- 20 25,8 g des unter Beispiel 3, Stufe 1 hergestellten β -Chlorethyl-N-(2-methyl-3-nitrophenyl)-carbamats werden in 250 ml Wasser vorgelegt. Man erhitzt die Reaktionsmischung auf 80°C und fügt innerhalb von einer Stunde 35 g 50%iger wäss. Kalilauge zu. Nach 3stündigem Nachrühren bei 75°C wird der pH-Wert des Ansatzes mit Eisessig auf 8 eingestellt und die Reaktionsmischung langsam abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.
- 25 Ausbeute: 16 g (82% des theoretischen Wertes),
Schmelzpunkt: 82–83°C.

3. Stufe: Herstellung von 2-(β -Hydroxyethylamino)-6-aminotoluol

- 30 10 g des unter Beispiel 3, Stufe 2 hergestellten 2-(β -Hydroxyethylamino)-6-nitrotoluols werden zusammen mit 200 ml Methanol in einen Edelstahlautoklaven überführt, mit ca. 2 g Raney-Nickel versetzt und innerhalb von 6 Stunden bei 70°C mit Wasserstoff mit einem Wasserstoffdruck von 20 bar katalytisch reduziert. Nach dem Entfernen des Katalysators wird die Mutterlauge eingeeengt und das Produkt isoliert und getrocknet.
- Ausbeute: 7 g (85% der theoretischen Ausbeute),
35 Schmelzpunkt: 97–99°C.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel, die als Kupplerkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formel I und für die Oxidationshaarfärbung allgemein verwendete Entwicklersubstanzen enthalten, zeichnen sich durch gute Lagerstabilität aus und liefern bei der Anwendung sehr intensive, von dunkelblond bis blau reichende Farbtöne mit guten Echtheitseigenschaften der damit erzielten Färbungen.

- 40 Bei der Verwendung in Haarfärbemitteln wird die Kupplerkomponente im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß zum Einsatz gelangt.

- Die erfindungsgemäßen Kupplerkomponenten zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel I können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie z. B. als Chloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate, Citrate, eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln sollen die neuen Kupplersubstanzen der allgemeinen Formel I in einer Konzentration von etwa 0,001 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere von 0,2 bis 3,0 Gew.-% enthalten sein.

- Es ist ferner nicht erforderlich, daß nur eine Entwicklerkomponente verwendet wird, vielmehr kann auch ein Gemisch verschiedener Entwicklerverbindungen verwendet werden.

- 50 Als Beispiele für einzusetzende Entwicklerkomponenten sind primäre aromatische oder heteroaromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe, wie p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, Chlor-p-phenylendiamin, Methoxy-p-phenylendiamin, 2,5-Diaminopyridin und ihre Derivate, weitere Verbindungen der genannten Art, die zusätzlich eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie OH-Gruppen, NH₂-Gruppen, NHR-Gruppen oder NRR-Gruppen tragen, wobei R einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, zu nennen.

- Es ist ferner nicht erforderlich, daß nur die erfindungsgemäßen Kupplerkomponenten der allgemeinen Formel I verwendet werden; vielmehr können zur Erzielung bestimmter Farbtöne auch andere bereits bekannte und verwendete Kupplerkomponenten, wie z. B. o-Naphthol, 3,4-Diaminobenzoesäure, Resorcin, 4-Chlorresorcin, m-Aminophenol, m-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin, 2,4-Diaminoanisol, Brenzkatechin, Pyrogallol, 1,5- bzw. 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, 6-Amino-2-methylphenol bzw. Derivate der genannten Verbindungen, eingesetzt werden.

- Darüber hinaus können die Haarfärbemittel gegebenenfalls übliche direktaufziehende Farbstoffe enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist. Die oxidative Kupplung, d. h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich, wie bei anderen Oxidationsfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt, die dem Fachmann bekannt sind.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel sind wäßrige Mittel. Darunter werden sämtliche Mittel verstanden, die in irgendeiner Weise Wasser enthalten, wie z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen. Die

Zusammensetzungen der Haarfärbemittel stellen eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche kosmetischen Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind z. B. Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und Glykolether wie Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie z. B. höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gew.-%, während die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gew.-% in den Zubereitungen enthalten sein können.

Je nach Zusammensetzung können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weisen sie einen pH-Wert im alkalischen Bereich zwischen 7,5 und 11,5 auf, wobei die Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, z. B. Monoethanolamin und Triethanolamin oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Verwendung finden.

Bei Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man die Haarfärbemittel dieser Erfindung, welche eine Kombination von in der Haarfärbung bekannten Entwicklersubstanzen mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I als Kupplersubstanz sowie gegebenenfalls zusätzlich bekannte Kupplersubstanzen und direktaufziehende Farbstoffe enthalten, kurz vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt dieses Gemisch auf das Haar auf. Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Hydrogenperoxid, beispielsweise als 6gew.-%ige wäßrige Lösung, und dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxodisulfat, in Betracht. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40° C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hiernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiel 4

Haarfärbemittel in Cremeform

1,00 g 2,6-Bis(2-hydroxyethylamino)toluol
 1,30 g p-Phenylendiamin HCl
 0,05 g m-Phenylendiamin
 2,00 g Ölsäure
 0,10 g Polyacrylsäure
 0,50 g Natriumdithionit
 4,00 g Laurylalkoholdiglykoethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lsg.)
 15,0 g Cetylalkohol
 8,00 g Ammoniak, 25%
 Wasser auf 100

50 g des vorstehend genannten Haarfärbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Hydrogenperoxydlösung, 6gew.-%ig, gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei 38° C auf mittelbraune Naturhaare mit 20% Grauanteil einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, nachshampooiert und das Haar getrocknet.

Das Haar hat einen intensiven Aubergineton erhalten.

Beispiel 5

Haarfärbemittel in Cremeform

0,70 g 2-β-Hydroxyethylamino-6-aminotoluol
 0,65 g p-Aminophenol
 0,15 g α-Naphthol
 0,25 g HC-Red No. 3
 2,10 g Ölsäure
 0,12 g Polyacrylsäure
 0,50 g Natriumsulfit, wasserfrei
 4,50 g Laurylalkoholdiglykoethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lsg.)
 16,0 g Cetylalkohol
 8,00 g Ammoniak, 25%
 Wasser auf 100

50 g des vorstehend genannten Haarfärbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Hydrogenperoxidlösung, 6gew.-%ig gemischt. Man läßt das Gemisch 35 Minuten bei 40°C auf dunkelblonde Naturhaare mit 30% Grauanteil einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, nachshampooiert und das Haar getrocknet.

5 Es hat einen kräftigen rotvioletten Ton erhalten.

Beispiel 6

Haarfärbemittel in Gelform

- 10 0,28 g 2,6-Bis(2-hydroxyethylamino)toluol
 0,38 g p-Phenylendiamin HCl
 0,03 g a-Naphthol
 14,0 g Ölsäure
 15 10,0 g Isopropanol
 2,60 g PEG-3-cocamine
 10,0 g Ammoniak, 25%
 0,50 g Ascorbinsäure
 Wasser auf 100

20 40 g des vorstehend genannten Färbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 60 g Hydrogenperoxidlösung, 6gew.-%ig, gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei 40°C auf mittelblonde Naturhaare einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, nachshampooiert und das Haar getrocknet.

Das Haar ist in einem intensiven Rosenholzton eingefärbt.

Beispiel 7

Haarfärbemittel in Cremeform

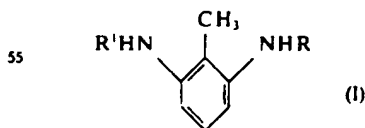
- 30 0,45 g 2,6-Bis(3-hydroxypropylamino)-toluol
 0,45 g p-Phenylendiamin HCl
 0,06 g m-Aminophenol
 0,45 g HC Red No. 3
 2,00 g Ölsäure
 35 0,10 g Polyacrylsäure
 0,50 g Natriumsulfit, wasserfrei
 4,00 g Laurylalkoholdiglykolethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lsg.)
 15,0 g Cetylalkohol
 8,00 g Ammoniak, 25%ig
 40 Wasser auf 100

50 g des vorstehend genannten Färbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Hydrogenperoxydlösung, 6gew.-%ig, gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei 38°C auf mittelblonde Naturhaare mit 30% Grauanteil einwirken. Danach wird das Haarfärbemittel ausgespült, nachshampooiert und das Haar getrocknet.

45 Es hat einen kräftigen rotvioletten Ton erhalten.

Patentansprüche

- 50 1. 2,6-Diaminotoluolderivate der allgemeinen Formel I sowie ihre Salze mit anorganischen und organischen Säuren



- 60 worin eines von R oder R' ein Wasserstoffatom oder R und/oder R' einen Rest der allgemeinen Formel Ia



bedeutet, und wenn darin A ein Wasserstoffatom darstellt, ist B eine Hydroxylgruppe oder die HO—CH₂-Gruppe; wenn A eine Methylgruppe bedeutet, ist B eine Hydroxylgruppe.

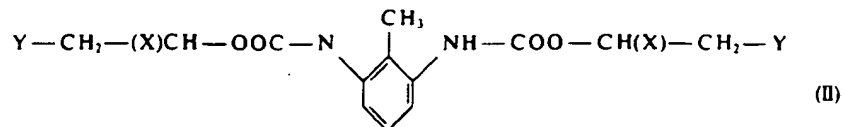
- 65 2. 2,6-Bis(2-hydroxyethylamino)-toluol.

3. 2,6-Bis(3-hydroxypropylamino)-toluol.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R und R' die unter

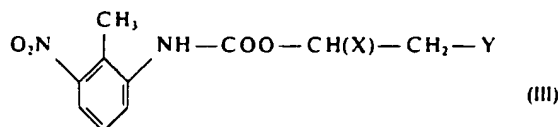
Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, daß entweder

- a) 2,6-Diaminotoluol mit einer etwa doppelten molaren Menge eines Chlorameisensäurealkylesters der allgemeinen Formel $\text{Cl}-\text{COO}-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2-\text{Y}$, worin $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{Cl}$; $\text{X}=\text{CH}_3, \text{Y}=\text{Cl}$ oder $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{CH}_2\text{Cl}$ bedeuten, zu Carbamaten der allgemeinen Formel II,

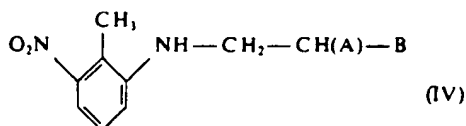


worin X und Y die genannten Bedeutungen haben, umgesetzt, und diese Carbamate der allgemeinen Formel II in einer zweiten Stufe durch basische Behandlung in Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R und R¹ einen Rest der allgemeinen Formel Ia bedeuten, worin A und B die bereits

- b) 2-Nitro-6-aminotoluol mit einer etwa äquimolaren Menge eines Chlorameisensäurealkylesters der allgemeinen Formel $\text{Cl}-\text{COO}-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2-\text{Y}$, worin X und Y die schon genannten Bedeutungen haben, zu Carbamaten der allgemeinen Formel III,



worin X und Y die genannten Bedeutungen haben, umgesetzt, und diese Carbamate der allgemeinen Formel III, in einer zweiten Stufe durch basische Behandlung in Verbindungen der allgemeinen Formel IV,



worin A und B die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben überführt werden und in einer dritten Stufe diese Verbindungen der allgemeinen Formel IV einer Reduktion unterworfen werden und gegebenenfalls die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin eines von R oder R¹ ein Wasserstoffatom oder R und/oder R¹ einen Rest der allgemeinen Formel Ia



bedeutet, und wenn darin A ein Wasserstoffatom darstellt, ist B eine Hydroxylgruppe oder die HO-CH₂-Gruppe; wenn A eine Methylgruppe bedeutet, ist B eine Hydroxylgruppe, mit einer organischen oder anorganischen Säure in ihre Salze überführt werden.

5. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwickler-Kuppler Kombination, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kupplerkomponente mindestens ein Diaminotoluolderivat der allgemeinen Formel I enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, enthaltend die Verbindung(en) nach Anspruch 1 in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent des gesamten Mittels.

7. Mittel gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6 dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbstoffvorprodukte weitere Entwicklungs- und/oder Kupplungskomponenten enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es direkt aufziehende Farbstoffe enthält.

9. Mittel gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Mittels im Bereich von ungefähr 6,0 bis 12,5 und vorzugsweise im Bereich von 7,5 bis 11,5 liegt.

- Leerseite -